

Первые две стадии вместе составляют видимый индукционный период осаждения.

Кинетическая кривая процесса осаждения представляла собой явно выраженную сигмоидную кривую, характерную для гетерогенных, топохимических и автокаталитических реакций. Поэтому для его обработки использовалось уравнение Аврами-Ерофеева.

Уравнение Аврами-Ерофеева имеет следующий вид:

$$-[\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k\tau, \quad \text{где:}$$

α – степень превращения, выраженная через значения начальной и текущей концентрации цинка ($\alpha = \frac{C_H - C_T}{C_H}$),

n – порядок реакции, k – константа скорости реакции.

Значения n и k можно определить, преобразовав данное уравнение в линейное выражение: $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln(k\tau)$.

Используя уравнение Аврами-Ерофеева, возможно проследить влияние концентрации ДМФА и щелочи на кинетику процесса осаждения гидроксида цинка. Было установлено, что изменение концентрации ДМФА влияет только на значение константы скорости реакции (k), в то время как величина порядка реакции (n) не меняется. Изменение концентрации щелочи будет оказывать влияние на величину порядка химической реакции и продолжительность индукционного периода. Установлено влияние продукта реакции гидролиза ДМФА - диметиламина на кинетические характеристики процесса осаждения.

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$, $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ И $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Беляков С.А.⁽¹⁾, Шкерин С.Н.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Повышение ресурса работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) требует понижение их рабочих температур. Один из вариантов достижения этого – использование твердого электролита на основе галлата лантана (LSGM). Однако, никелькерметный анод, развитый для ТОТЭ на основе электролита YSZ (электролита на основе диоксида циркония), не может быть применен из-за его взаимодействия с LSGM. Поиск новых материалов анодов ТОТЭ с LSGM является актуальной задачей. Не меньший интерес представляет разработка новых анодных мате-

риалов и для ныне существующих и активно используемых ТОТЭ. Решению подобных проблем и посвящено настоящее исследование. Ванадаты и молибдаты кальция со структурой перовскита проявляют высокую электропроводность, высокую каталитическую активность. Смешанные ванадаты/молибдаты кальция показывают повышенную стабильность перовскитной структуры к изменению давления, что позволило говорить о них, как о перспективных материалах анодов.

Данная работа посвящена получению и аттестации $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$, $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита. Синтез данных соединений был выполнен методом Печини. Последними стадиями были ступенчатые отжиги при 900 °С и 1200 °С в восстановительной атмосфере с водородом. Полученные однофазные продукты были аттестованы при помощи РФА.

Для полученного соединения состава $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ было проведено исследование взаимодействия с рядом электролитов: электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), протонный электролит на основе цирконата бария состава $\text{BaZr}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_3$ и электролит на основе галлата лантана состава $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{2,85}$ (LSGM). Образцы $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ смешивались с порошками электролитов, спрессованные таблетки отжигались при температурах от 900 °С до 1150 °С в атмосфере влажного водорода. Полученные образцы исследовались методом РФА. Температуры, при которых начинает наблюдаться взаимодействие $\text{Ca}(\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{O}_3$ с электролитами, находятся гораздо выше штатных температур эксплуатации ячеек ТОТЭ. Исходя из этих данных, материал может быть предложен, как перспективный анод для ТОТЭ, в первую очередь с электролитом на основе LSGM.

Была определена область гомогенности спектра составов $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ и для ряда соединений ($x=0,2-0,6$) были изучены электрические свойства. В целях улучшения свойств $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ было проведено исследование по допированию данного соединения Fe и Ti и определены границы существования твердых растворов $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Были выбраны по одному граничному результату допирования для создания композиционных материалов совместно с LSGM для дальнейших исследований и возможности создания анодного материала ТОТЭ на базе данных соединений.